PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/11985
A61K 7/13	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. August 1991 (22.08.91)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00204

(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Februar 1991 (04.02.91)

(30) Prioritätsdaten:
P 40 05 008.4 19. Februar 1990 (19.02.90) DE

(71) Anmelder *(nur für JP)*: WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Berliner Allee 65, D-6100 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)* : AEBY, Johann [CH/CH]; Route des Pralettes 18, CH-1723 Marly (CH). MAGER, Herbert [DE/CH]; 21, route du Roule, CH-1723 Marly (CH).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US.

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: OXIDATIVE HAIR DYEING AGENT MADE FROM A LIQUID DYE CARRIER SUBSTANCE AND COMPOSITION IN EMULSION FORM CONTAINING AN OXIDIZING AGENT, AND OXIDATIVE HAIR-DYEING PROCESS

(54) Bezeichnung: OXIDATIONSHAARFÄRBEMITTEL AUS EINER FLÜSSIGEN FARBTRÄGERMASSE UND EINER EMULSIONSFÖRMIGEN, OXIDATIONSMITTELHALTIGEN ZUSAMMENSETZUNG UND VERFAHREN ZUM OXIDATIVEN FÄRBEN VON HAAREN

(57) Abstract

The invention relates to an oxidative hair-dyeing agent obtained by mixing a liquid dye-carrier substance with a viscosity less than 100 mPa.s at 30 degrees Celsius and an oxidizing agent in emulsion form containing 2.5 to 12 wt.% of at least one C_{10}-C_{24} fatty alcohol and a composition containing an oxidizing agent in a weight ratio of 1:1.5 to 1:4. The invention also relates to an oxidative hair-dyeing process using this agent. The new agent prevents the unattractive darkening of the hair which occurs after the use of conventional oxidative hair-dyeing agents, as well as the unpleasant smell due to the production of highly volatile ammonia. It is also well tolerated by the skin.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zum oxidativen Färben von Haaren, erhalten durch Vermischen einer flüssigen Farbträgermasse mit einer Viskosität unter 100 mPa.s bei 30 Grad Celsius und einer emulsionsförmigen, 2,5 bis 12 Gewichtprozent mindestens eines C_{10}- bis C_{24}- Fettalkohols und ein Oxidationsmittel enthaltenden Zusammensetzung in einem Gewichtsverhältnis von 1:1,5 bis 1:4 sowie ein Verfahren zum oxidativen Färben von Haaren unter Verwendung dieses Mittels. Das neue Mittel vermeidet ein das Farbergebnis verschlechterndes Nachdunkeln der üblichen, auf flüssigen Farbträgermassen basierenden Oxidationshaarfärbemittel sowie die durch zu leicht entweichenden Ammoniak hervorgerufene Geruchsbelästigung und zeichnet sich durch eine gute Hautverträglichkeit aus.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

Oxidationsshaarfärbemittel aus einer flüssigen Farbträgermasse und einer emulsionsförmigen, oxidationsmittelhaltigen Zusammensetzung und Verfahren zum oxidativen Färben von Haaren.

B e s c h r e i b u n g

Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zum oxidativen Färben von Haaren, das durch Vermischen einer flüssigen Farbstoffträgermasse und einer emulsionsförmigen, 2,5 bis 12 Gewichtsprozent mindestens eines C_{10}- bis C_{24}-Fettalkohols natürlicher oder synthetischer Herkunft und ein Oxidationsmittel enthaltenden Zubereitung in einem Mengenverhältnis von 1 : 1,5 bis 1 : 4 erhalten wird, sowie ein Verfahren zum oxidativen Färben von Haaren.

Oxidationshaarfarben sind heute, ebenso wie in der Vergangenheit, zentraler Bestandteil eines der Haarbehandlung dienenden, kosmetischen Produktsortiments. Sie bestehen aus zwei Komponenten, die kurz vor dem Gebrauch vermischt und dann auf das zu färbende Haar gebracht werden.

Die erste Komponente, die Farbstoffträgermasse, enthält die färberisch wirksamen Substanzen. Sie kann als Flüssigkeit, Gel oder auch als Emulsion vorliegen. Die zweite Komponente ist ein wäßriges, cremeförmiges oder auch pulverförmiges Produkt, in dem ein geeignetes Oxidationsmittel enthalten ist.

Die Färbung entsteht durch die Reaktion bestimmter Entwickler- mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels, zum Beispiel Wasserstoffperoxids. Als Entwicklersubstanzen werden vorzugsweise 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethanol, 4-Aminophenol und 4-Amino-3-methylphenol eingesetzt. Beispiele für übliche Kupplersubstanzen sind Resorcin, 4-Chlorresorcin, Sesamol, 2-Methylresorcin, 3-Aminophenol, 4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1,2-methylendioxybenzol und 2-Amino-4-(2'-hydroxyethylamino)-anisol.

Farbträgermassen werden in einigen Ländern, zum Beispiel in den USA, bevorzugt flüssig eingesetzt. Auch im Bereich der Publikumshaarfarben sind flüssige Farbträgermassen von großer Bedeutung. Sie haben den Vorteil, daß die enthaltenen Rohstoffe preisgünstig zur Verfügung stehen und die flüssigen Farbträgermassen produktionstechnisch einfach herstellbar sind.

In der Färbepraxis werden die flüssigen Farbträgermassen meist in Verbindung mit wäßrigen Wasserstoffperoxidlösungen, zum Beispiel im Verhältnis 1 : 1 oder auch 1 : 2, angewandt. Die Mischung der flüssigen Farbträgermasse mit der Wasserstoffperoxid-Lösung kann zum Beispiel in einer Auftrageflasche erfolgen, mit der das gebrauchsfertige Oxidationshaarfärbemittel nach dem Mischen auf das zu färbende Haar aufgebracht wird.

Die flüssigen Farbträgermassen haben jedoch eine Reihe gravierender Nachteile.

So färben sich die flüssigen Farbträgermassen nach dem Zumischen der Wasserstoffperoxid-Lösung sehr rasch dunkel. Das mit dem nun gebrauchsfertigen Oxidationshaarfärbemittel in Kontakt gebrachte Haar nimmt die Färbung deutlich langsamer an. Die vorzeitige Dunkelfärbung des Oxidationshaarfärbemittels hat den nachteiligen Effekt, daß das Färbemittel zu früh ausgespült wird, so daß häufig die beabsichtigte Farbintensität durch eine zu kurze Einwirkzeit auf dem Haar nicht erreicht wird.

Die üblichen flüssigen Farbträgermassen haben zudem den Nachteil, daß sie den enthaltenen Ammoniak sehr leicht an die Umgebung abgeben, was eine unverwünschte Geruchsbelästigung zur Folge hat. Darüber hinaus sind flüssige Haarfärbemittel für ihre unzureichende Hautverträglichkeit bekannt, insbesondere wenn sie der Hellerfärbung des Haares dienen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Mittel zum oxidativen Färben von Haaren auf der Basis einer flüssigen Farbträgermasse sowie ein Haarfärbeverfahren unter Verwendung dieses Mittels zur Verfügung zu stellen, das die geschilderten Nachteile bekannter, auf flüssigen Farbträgermassen basierender Mitteln zum oxidativen Färben von Haaren nicht aufweist.

Es wurde nunmehr gefunden, daß sich Mittel zum oxidativen Färben von Haaren durch Vermischen einer flüssigen Farbträgermasse und einer emulsionsförmigen, das Oxidationsmittel enthaltenden Zubereitung herstellen lassen, die gut hautverträglich sind, bei denen das das Färbeergebnis nachteilig beeinflussende, vorzeitige Nachdunkeln nach dem Zumischen des Oxidationsmittels weitgehend vermieden wird und von denen im Vergleich zu bekannten Mitteln eine weitaus geringere Geruchsbelästigung durch aus dem Mittel entweichenden Ammoniak ausgeht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel zum oxidativen Färben von Haaren, erhalten durch Vermischen einer Komponente (A), welche eine flüssige Farbträgermasse mit einer Viskosität unter 100 mPa.s bei 30 Grad Celsius ist, und einer Komponente (B), welche eine emulsionsförmige, 2,5 bis 12 Gewichtsprozent mindestens eines C_{10}- bis C_{24}- Fettalkohols natürlicher oder synthetischer Herkunft und ein Oxidationsmittel enthaltende Zusammensetzung ist, im Gewichtsverhältnis der Komponente (A) zu der Komponente (B) 1 : 1,5 bis 1 : 4.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Mittels beträgt das Gewichtsverhältnis der Komponente (A) zur Komponente (B) 1 : 2 bis 1 : 3. Die Viskosität der flüssigen Farbträgermasse wurde mit einer Haake-Viskowaage (Stab II, 5 Gramm) bei 30 Grad Celsius bestimmt.

Der in der emulsionsförmigen, oxidationsmittelhaltigen Komponente (B) enthaltene Fettalkohol natürlicher oder synthetischer Herkunft ist vorzugsweise ein C_{14}- bis C_{20}-Fettalkohol. Beispiele für Fettalkohole, die in der Komponente (B) enthalten sein können, sind Cetyl- und Stearylalkohol oder deren Gemisch.

Die Komponente (B) enthält 1 bis 18 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt jedoch 4 bis 14 Gewichtsprozent eines Oxidationsmittels. Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid, beziehungsweise dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melanin und Natriumborat in Betracht. Besonders bevorzugt enthält die Komponente (B) 1 bis 18 Gewichtsprozent Wasserstoffperoxid.

Die Komponente (A) enthält 2 bis 30 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 8 bis 16 Gewichtsprozent, gesättigte oder ungesättigte C_{10}- bis C_{24}-Fettsäuren natürlicher oder synthetischer Herkunft bevorzugt jedoch C_{16}- bis C_{22}-Fettsäuren oder deren Gemische. Beispiele für derartige Fettsäuren, die in der Komponente (A) enthalten sein können, sind Erucasäure, Myristinsäure, Ricinolsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure. Die Fettsäuren werden bevorzugt durch den Zusatz von Ammoniak in Form ihrer Ammoniumseifen im erfindungsgemäßen Haarfärbemittel gelöst. An Stelle des Ammoniaks können jedoch auch aliphatische Amine, zum Beispiel Monoethanolamin, verwendet werden.

In der Komponente (A) können ferner 2 bis 30, bevorzugt jedoch 12 bis 28, Gewichtsprozent niedermolekulare C_1-bis C_4-Alkohole, C_2- bis C_6-Glykole, wie zum Beispiel Ethanol, Propanol, Isopranol, Ethylenglykol, 1,2 Propylenglykol oder Butylglykol, oder Gemische derselben enthalten sein.

Die Komponente (A) kann zudem einen Gehalt an 0,1 bis 25 Gewichtsprozent nicht-ionischen Emulgatoren aufweisen. Besonders bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Haarfärbemittel 10 bis 20 Gewichtsprozent nichtionische Emulgatoren. Als nichtionische Emulgatoren können insbesondere oxethylierte C_{10}- bis C_{20}-Fettalkohole oder oxethylierte Alkylphenole mit einem C_6- bis C_{14}-Alkylrest oder Gemische derselben eingesetzt werden. Die in der Komponente (A) enthaltenen Fettalkohole und Alkylphenole sind mit 1 und 8, bevorzugt jedoch mit 1 und 6, Ethylenoxideinheiten oxethyliert.

Die Kompon nte (A) enthält mindestens eine Kupplersubstanz und mindestens eine Entwicklersubstanz sowie gegebenenfalls zusätzlich mit sich selbst kuppelnde Farbvorstufen und direkt auf das Haar auf aufziehende Farbstoffe. Die Entwickler- und Kupplersubstanzen werden in den Haarfärbemitteln entweder als solche oder in Form ihrer physiologisch unbedenklichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie zum Beispiel als Chlorid, Sulfat, Phosphat, Acetat, Propionat, Lactat oder Citrat, eingesetzt.

Die Kupplersubstanzen werden im allgemeinen in etwa äquimolarer Menge, bezogen auf die verwendeten Entwicklersubstanzen, eingesetzt. Wenn sich auch der äquimolare Einsatz als zweckmäßig erweist, so ist es doch nicht nachteilig, wenn die Kupplersubstanzen in einem gewissen Überschuß oder Unterschuß zum Einsatz kommen. Es ist ferner nicht notwendig, daß die Entwicklerkomponente und die Kupplerkomponente einheitliche Produkte darstellen, vielmehr kann sowohl die Entwicklerkomponente ein Gemisch von bekannten Entwicklersubstanzen als auch die Kupplerkomponente ein Gemisch von bekannten Kupplersubstanzen darstellen.

Die flüssige Farbträgermasse, Komponente (A), enthält als bekannte Kupplersubstanzen, allein oder im Gemisch miteinander, insbesondere 1-Naphthol, 4-Methoxy-1-napthol, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 4,6-Dichlorresorcin, 2-Methylresorcin, 3-Aminophenol, 4-Hydroxy-1,2-methylendioxybenzol, 4-Amino-1,2-methylendioxybenzol, 4-(ß-Hydroxyethylamino)-1,2-methylendioxybenzol, 4-Hydroxyindol, 5-Hydroxy-benzodioxol-(1,3), 5-Amino-benzodioxol-(1,3), 5-((2-Hydroxyethyl)amino)benzodioxol-(1,3) und 5-Amino-2-methylphenol. Weitere geeignete Kupplersubstanzen sind zum Beispiel 2,4-Dihydroxyphenolether wie 2,4-Dihydroxyanisol und 2,4-Dihydroxyphenoxyethanol.

Von den bekannten Entwicklersubstanzen kommen als Bestandteil der erfindungsgemäßen Farbträgermasse vor allem 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminoanisol, 2,5-Diaminobenzylalkohol, 3-Methyl-4-aminophenol, 2-(ß-Hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol, Tetraaminopyrimidin, 2-(2',5'-Diamino-phenyl)-ethanol und 4-Aminophenol in Betracht.

Zur Haarfärbung bekannte und übliche Oxidationsfarbstoffe, die in der Komponente (A) enthalten sein können, sind unter anderem in dem Buch von E. Sagarin, "Cosmetics, Science and Technology", Interscience Publishers Inc., New York (1957), Seiten 503 ff. sowie in dem Buch von H. Janistyn, "Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe" (1973), Seiten 338 ff. beschrieben.

Die Gesamtmenge der in der Komponente (A) enthaltenen Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination soll 0,01 bis 12,0 Gewichtsprozent, insbesondere 0,2 bis 4,0 Gewichtsprozent, betragen.

Zur Erzielung gewisser Farbnuancen können ferner auch übliche direktziehende Farbstoffe, beispielsweise Triphenylmethanfarbstoffe wie Diamond Fuchsine (C.I. 42 510) und Leather Ruby HF (C.I. 42 520), aromatische Nitrofarbstoffe wie 2-Amino-4,6-dinitro-phenol, 2-Nitro-4-(ß-hydroxyethylamino)-anilin, 2-N-ß, -Dihydroxypropylamino-5-(N-methyl,N-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol und 2-Amino-4-nitrophenol, Azofarbstoffe wie Acid Brown 4 (C.I. 14 805) und Acid Blue 135 (C.I. 13 385), Anthrachinonfarbstoffe wie Disperse Violet 4 (C.I. 61 105), Disperse Blue 1 (C.I. 64 500), Disperse Red 15 (C.I. 60 710), Disperse Violet 1 (C.I. 61 100), außerdem 1,4,5,8-Tetra-

aminoanthrachinon und 1,4-Diaminoanthrachinon, in der Komponente (A) enthalten sein. Die Komponente (A) kann weiterhin auch mit sich selbst kuppelnde Farbvorstufen, wie zum Beispiel 2-Amino-5-methylphenol, 2-Amino-6-methylphenol, 2-Amino-5-ethoxyphenol oder auch 2-Propylamino-5-aminopyridin, enthalten. Die Gesamtmenge der direkt ziehenden Farbstoffe und der mit sich selbst kuppelnden Farbstoffvorstufen beträgt in der Komponente (A) 0,01 bis 7,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,2 bis 4,0 Gewichtsprozent.

Darüberhinaus können in der Komponente (A) Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Resorcin oder Natriumsulfit und Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Ethylendiamintetraacetat und Nitriloessigsäure in einer Menge von bis zu 0,5 Gewichtsprozent enthalten sein. Parfümöle können in der erfindungsgemäßen Farbträgermasse bis zu einer Menge von 1 Gewichtsprozent enthalten sein. Die Komponente (A) kann zudem Netzmittel, Emulgatoren, Pflegestoffe, kationische Harze und andere übliche Zusatzstoffe enthalten.

Die vorstehenden Gewichtsprozentangaben sind nicht auf das gebrauchsfertige Mittel, sondern jeweils auf die Komponente (A) beziehungsweise auf die Komponente (B) bezogen.

Das durch Mischen der Komponente (A) mit der Komponente (B) in einem erfindungsgemäßen Mengenverhältnis entstehende gebrauchsfertige Mittel zum oxidativen Färben der Haare kann sauer, neutral oder alkalisch eingestellt sein. Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Mittels zum oxidativen Färben der Haare liegt bevorzugt zwischen 7,5 und 12,0.

Bei der Anwendung des zuvor beschriebenen Oxidationshaarfärb mittels nach d m erfindungsgemäßen Verfahren

vermischt man die flüssige Farbträgermass (Komponente (A)) unmittelbar vor dem Gebrauch in einem erfindungsgemäßen Gewichtsverhältnis von 1 : 1,5 bis 1 : 4 mit der Wasserstoffperoxid-Emulsion (Komponente (B)) und trägt eine für die Haarfärbung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen 90 bis 160 g, dieses Gemisches auf das Haar auf. Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise 30 Minuten, lang auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus, wäscht gegebenenfalls, spült nach und trocknet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

B e i s p i e l e

Beispiel 1: **Oxidationshaarfärbemittel zur Hellerfärbung**

flüssige Farbträgermasse: (Komponente A)

12,0	g	Erucasäure
15,0	g	Nonylphenol oxethyliert mit 4 Mol Ethylenoxid
0,05	g	para-Phenylendiamin
0,07	g	Resorcin
5,0	g	Natriumlaurylalkohol-diglykolethersulfat, 28 %ige wäßrige Lösung
1,0	g	Ethylendiamintetraessigsäure-Dinatriumsalz
25,0	g	Ethanol
23,43	g	Wasser
18,0	g	Ammoniak, 25 %ig
100,0	g	Wasser

Wasserstoffperoxid-Emulsion: (Komponente B)

10,0	g	Cetylstearylalkohol
1,5	g	Cholesterin
4,0	g	Natriumlaurylalkohol-diglykolethersulfat, 28 %ige wäßrige Lösung
35,0	g	Wasserstoffperoxid, 35 %ig
0,3	g	Parfüm
49,0	g	Wasser
100,0	g	

Man vermischt vor dem Gebrauch 40 g der flüssigen Farbträgermasse mit 80 g der Wasserstoffperoxid-Emulsion, entsprechend einem Mischungsverhältnis von 1 : 2, trägt 120 g des Gemisches auf mittelbraune, menschliche Haare auf und läßt das Gemisch 20 Minuten lang bei Raumtemperatur einwirken. Danach wird das Haarfärbegemisch mit Wasser ausgespült und das Haar getrocknet. Das so behandelte Haar ist vom Ansatz bis zu den Haarspitzen gleichmäßig hellbraun gefärbt. Das erfindungsgemäße Mittel zum oxidativen Färben von Haaren dunkelt nach dem Vermischen der beiden Komponenten nur geringfügig nach; riecht nur schwach nach Ammoniak und ist gut hautverträglich.

Beispiel 2: **Oxidationshaarfärbemittel**

flüssige Farbträgermasse: (Komponente A)	12,0 g	Erucasäure
	15,0 g	Nonylphenol, oxethyliert mit 4 Mol Ethylenoxid
	3,0 g	Natriumlaurylalkohol-diglykolethersulfat, 28 %ige wäßrige Lösung
	0,1 g	Ethylendiamintetraessigsäure
	0,3 g	Ascorbinsäure
	2,8 g	2,5-Diaminotoluolsulfat
	1,0 g	Resorcin
	0,4 g	m-Aminophenol
	0,2 g	2-Amino-4-(2'-hydroxyethylamino)-anisolsulfat
	10,2 g	Ammoniak, 25 %ig
	16,0 g	Ethanol
	37,0 g	Wasser
	100,0 g	

Wasserstoffperoxid-Emulsion: (Komponente B)	10,0 g	Cetylstearylalkohol
	1,5 g	Cholesterin
	4,0 g	Natriumlaurylalkoholdiglykolethersulfat, 28 %ige wäßrige Lösung
	17,0 g	Wasserstoffperoxid, 35 %ig
	0,3 g	Parfüm
	67,0 g	Wasser
	100,0 g	

Man vermischt vor dem Gebrauch 40 g der flüssigen Farbträgermasse mit 80 g der Wasserstoffperoxid-Emulsion, entsprechend einem Mischungsverhältnis von 1 : 2, trägt 120 g des Gemisches auf graues, menschliches Haar auf und läßt das Gemisch 20 Minuten lang bei Raumtemperatur einwirken. Anschließend wird das Haarfärbegemisch mit Wasser ausgespült und das Haar getrocknet. Das erfindungsgemäße Mittel zum oxidativen Färben von Haaren riecht nur schwach nach Ammoniak, dunkelt nach dem Zumischen des Oxidationsmittels kaum nach und ist gut hautverträglich. Das so behandelte Haar hat einen gleichmäßigen, dunkelbraunen Ton angenommen.

Beispiel 3: **Oxidati nshaarfärb mittel:**

flüssige Farbträgermasse: (Komponente A)

12,0	g	Oelsäure
15,0	g	Nonylphenol oxethyliert mit 4 Mol Ethylenoxid
16,0	g	Ethanol rein
5,0	g	Natriumlaurylalkohol-diglykolethersulfat, 28 %ige wäßrige Lösung
0,1	g	Ethylendiamintetraessigsäure-Dinatriumsalz
0,3	g	Ascorbinsäure
0,6	g	2,5-Diaminotoluolsulfat
0,3	g	Resorcin
0,02	g	m-Aminophenol
12,0	g	Ammoniak, 25 %ig
38,68	g	Wasser
100,0	g	

Man vermischt vor dem Gebrauch 40 g der flüssigen Farbträgermasse mit 80 g der Wasserstoffperoxid-Emulsion aus Beispiel 2 (Komponente (B)), entsprechend einem Mischungsverhältnis von 1 : 2, trägt 120 g des Gemisches auf graues, menschliches Haar auf und läßt das Gemisch 20 Minuten lang bei Raumtemperatur einwirken. Danach wird das Haarfärbegemisch mit Wasser ausgespült und das Haar getrocknet. Das erfindungsgemäße Mittel zum oxidativen Färben von Haaren riecht nur schwach nach Ammoniak, dunkelt nach dem Zumischen des Oxidationsmittels kaum nach und ist gut hautverträglich. Das so behandelte graue Haar hat eine gleichmäßige hellblonde Farbe angenommen.

Vergleichsbeispiel A: Hautverträglichkeit bei der Hellerfärbung

Zum Vergleich der Hautverträglichkeit des erfindungsgemäßen Oxidationshaarfärbemittels mit bereits bekannten Oxidationshaarfärbemitteln wird ein Halbseitenversuch durchgeführt. Auf die linke Kopfhälfte von zehn Versuchsteilnehmern wird ein übliches Oxidationshaarfärbemittel, das durch Vermischen von 20 g der flüssigen Farbträgermasse aus Beispiel 1 und 40 g eines üblichen Wasserstoffperoxid-Präparates der folgenden Zusammensetzung hergestellt wird, auf menschliches, mittelbraunes Haar aufgetragen.

übliches Wasserstoffperoxid-Präparat:

35,0 g	Wasserstoffperoxid, 35 %ig
62,0 g	Wasser
3,0 g	Copolymer von Methacrylsäure und einem Polyethylenglykolstearylether, bei dem ein oder mehrere Monomere aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder ihren einfachen Estern bestehen und der Polyethylenglykolstearylether zwanzig Oxyethyleneinheiten enthält
100,0 g	

Auf die rechte Kopfhälfte der Versuchsteilnehmer werden 60 g des erfindungsgemäßen, gebrauchsfertigen Oxidationshaarfärbemittels gemäß Beispiel 1 auf das Haar aufgetragen. Man läßt beide Mittel 20 Minuten bei Raumtemperatur auf Haar und Kopfhaut einwirken, spült dann mit Wasser aus, wäscht das Haar mit Shampoo, spült nach und trocknet sodann.

Währ nd der Einwirkungszeit der beiden Mitt l zum oxidativen Färben von Haaren spürten die Versuchsteilnehmer auf der linken Kopfhälfte ein deutlich stärkeres Brennen auf der Kopfhaut, als auf der rechten Kopfhälfte, die mit dem erfindungsgemäßen Oxidationshaarfärbemittel behandelt wurde.

Nach dem Auswaschen der beiden Mittel zeigt die linke Kopfhälfte bei 30 % der Versuchsteilnehmer eine deutliche Rötung der Kopfhaut. Das erfindungsgemäße Mittel rief bei keinem der Versuchsteilnehmer Rötungen der Kopfhaut hervor.

Der Vergleichsversuch zeigt überzeugend die gute Hautverträglichkeit des erfindungsgemäßen Oxidationshaarfärbemittels.

Vergleichsbeispiel B: Ammoniakgeruch des Mittels

Um die vom erfindungsgemäßen Oxidationshaarfärbemittel eventuell ausgehende Geruchsbelästigung durch entweichenden Ammoniak mit der von üblichen Oxidationshaarfärbemitteln hervorgerufenen Geruchsbelästigung zu vergleichen, wurde ein Halbseitenversuch mit einem üblichen Oxidationshaarfärbemittel durchgeführt.

Das übliche Oxidationshaarfärbemittel wurde zunächst durch Vermischen von 20 g der flüssigen Farbträgermasse gemäß Beispiel 2 mit 40 g eines üblichen Wasserstoffperoxid-Präparats der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Übliches Wasserstoffperoxid-Präparat:

17,0 g	Wasserstoffperoxid, 35 %ig
81,5 g	Wasser
1,5 g	Copolymer von Methacrylsäure und einem Polyethylenglykolstearylether, bei dem ein oder mehrere Monomere aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder ihren einfachen Estern bestehen und der Polyethylenglykolstearylether zwanzig Oxyethyleneinheiten enthält
100,0 g	

Jeweils 60 g dieses Oxidationshaarfärbemittels wurde sodann auf die linke Kopfhälfte von zehn Versuchsteilnehmern mit ergrautem Haar aufgetragen.

Als Vergleich dienten 60 g des erfindungsgemäßen gebrauchsfertigen Oxidationshaarfärbemittels zum oxidativen Färben von Haaren gemäß Beispiel 2, die jeweils auf die rechte Kopfhälfte aufgetragen wurden.

Beide Mischungen wurden während einer Einwirkungszeit von 20 Minuten im Hinblick auf ihren Ammoniakgeruch beurteilt.

Die an den Versuchen beteiligten Friseure kamen übereinstimmend zu dem Ergebnis, daß die mit dem erfindungsgemäßen Mittel behandelte rechte Kopfhälfte deutlich schwächer nach Ammoniak roch, während von der linken Kopfhälfte eine starke Geruchsbelästigung durch entweichenden Ammoniak ausging.

Vergleichsbeispiel C: Nachdunkeln des Zweikomponentenmittels

In einem weiteren Vergleichsversuch wurde das erfindungsgemäße Oxidationshaarfärbemittel gemäß Beispiel 3 mit einem üblichen Oxidationshaarfärbemittel hinsichtlich des Nachdunkelns der Masse nach dem Vermischen der beiden Komponenten verglichen.

Das übliche Oxidationshaarfärbemittel wurde zunächst durch Vermischen von 20 g der flüssigen Farbträgermasse des Beispiels 3 mit 40 g eines üblichen Wasserstoffperoxid-Präparates der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

übliches Wasserstoffperoxid Präparat:

17,0 g	Wasserstoffperoxid, 35 %ig
81,5 g	Wasser
1,5 g	Copolymer von Methacrylsäure und einem Polyethylenglykolstearylether, bei dem ein oder mehrere oder mehrere Monomere aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder ihren einfachen Estern bestehen und der Polyethylenglykolstearylether zwanzig Oxyethyleneinheiten enthält
100,00 g	

Jeweils 60 g dieser Mischung wurde auf die linke Kopfhälfte von zehn Versuchsteilnehmern mit ergrautem Haar aufgetragen.

Die rechte Kompfhälfte wurde mit jeweils 60 g des erfindungsgemäßen Oxidationshaarfärbemittels gemäß Beispiel 3 behandelt. Während der Einwirkungszeit von 20 Minuten bei

Raumtemperatur wurde das Nachdunkeln der beiden Mittel von den Friseuren beurteilt.

Der Vergleichsversuch ergab, daß das erfindungsgemäße Oxidationshaarfärbemittel wesentlich schwächer nachdunkelt als das auf die linken Kopfhälfte aufgetragene, übliche Oxidationshaarfärbemittel. Da das erfindungsgemäße Mittel nur schwach nachdunkelt, läßt sich das gewünschte Farbergebnis sicher erreichen. Die bei üblichen Oxidationshaarfarben infolge zu raschen Nachdunkelns auftretenden Fehleinschätzungen der bereits erzielten Farbintensität, die zu unbeabsichtigt schwachen Färbungen führen, können durch das erfindungsgemäße Mittel ausgeschlossen werden.

Alle in der vorliegenden Anmeldung angegebenen Prozentzahlen stellen Gewichtsprozent dar.

Patentanspruch

1. Mittel zum oxidativen Färben von Haaren, erhalten durch Vermischen einer Komponente (A), welche eine flüssige Farbträgermasse mit einer Viskosität unter 100 mPa.s bei 30 Grad Celsius ist, und einer Komponente (B), welche eine emulsionsförmige, 2,5 bis 12 Gewichtsprozent mindestens eines C_{10}- bis C_{24}-Fettalkohols natürlicher oder synthetischer Herkunft und ein Oxidationsmittel enthaltende Zusammensetzung ist, im Gewichtsverhältnis der Komponente (A) zu der Komponente (B) 1 : 1,5 bis 1 : 4.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Komponente (A) zu der Komponente (B) 1 : 2 bis 1 : 3 beträgt.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) 2 bis 30 Gewichtsprozent gesättigte oder ungesättigte C_{10}- bis C_{24}-Fettsäuren oder deren Gemische enthält.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) 2 bis 30 Gewichtsprozent C_1- bis C_4-Alkohole, C_2- bis C_6-Glykole oder deren Gemische enthält.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) 0,1 bis 25 Gewichtsprozent nicht-ionische Emulgatoren enthält.

6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der nicht-ionische Emulgator ein oxethylierter C_{10}- bis C_{20}-Fettalkohol, ein oxethyliertes Alkylphenol mit einem C_6- bis C_{14}-Alkylrest, oder deren Gemisch ist.

7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der oxethylierte Fettalkohol und das oxethylierte Alkylphenol mit 1 bis 8 Ethylenoxideinheiten oxethyliert sind.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) 0,01 bis 12,0 Gewichtsprozent einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination enthält.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) 0,01 bis 7,0 Gewichtsprozent direktziehende Farbstoffe und mit sich selbst kuppelnde Farbstoffvorstufen enthält.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) 1 bis 18 Gewichtsprozent eines Oxidationsmittels enthält.

11. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) Wasserstoffperoxid in einer Menge von 1 bis 18 Gewichtsprozent enthält.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der in der Komponente (B) enthaltene Fettalkohol natürlicher oder synthetischer Herkunft ein C_{14}- bis C_{20}-Fettalkohol ist.

13. Verfahren zum oxidativen Färben von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12 herstellt, indem man unmittelbar vor dem Gebrauch die Komponente (A) und die Komponente (B) in einem Verhältnis von 1 : 1,5 bis 1 : 4 vermischt, sodann eine für die Haarfärbung ausreichende Menge des Mittels auf die Haare aufträgt, es dort 5 bis 60 Minuten lang bei einer Temperatur von 15 bis 50 Grad Celsius einwirken läßt, anschließend die Haare mit Wasser spült und sodann trocknet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP91/00204

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) [6]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl[5]: A61K 7/13

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl[5]	A61K

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched [8]

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [9]

Category [10]	Citation of Document, [11] with indication, where appropriate, of the relevant passages [12]	Relevant to Claim No. [13]
X	US, A, 4776855 (STANLEY POHL ET AL.) 11 October 1988 see abstract	1,13
Y	EP, A1, 0308825 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 29 March 1989, see page 4, claims	1,13
Y	EP, A1, 0258586 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 9 March 1988, see page 5	1-13
Y	EP, A1, 0166100 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 2 January 1986, see abstract	1-13
Y	DE, A1, 3329916 (BRISTOL-MYERS CO) 19 April 1984, see abstract	1-13

* Special categories of cited documents: [10]

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
30 April 1991 (30.04.91)	23 May 1991 (23.05.91)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
European Patent Office	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. PCT/EP 91/00204

SA 44201

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 23/03/91
The European Patent office is in no way liable for theseparticulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A- 4776855	11/10/88	AU-B-	593621	15/02/90
		AU-D-	7005187	24/09/87
		EP-A-	0241707	21/10/87
		JP-A-	62281811	07/12/87
EP-A1- 0308825	29/03/89	DE-A-	3732147	06/04/89
		JP-A-	1106813	24/04/89
		US-A-	4927627	22/05/90
EP-A1- 0258586	09/03/88	DE-A-	3625916	04/02/88
		JP-T-	1500523	23/02/89
		WO-A-	88/00823	11/02/88
EP-A1- 0166100	02/01/86	AU-B-	579633	01/12/88
		AU-D-	4239485	24/01/86
		CA-A-	1254833	30/05/89
		DE-A-	3423589	09/01/86
		JP-T-	61502531	06/11/86
		US-A-	4725282	16/02/88
		WO-A-	86/00223	16/01/86
DE-A1- 3329916	19/04/84	AU-B-	562790	18/06/87
		AU-D-	1847383	08/03/84
		BE-A-	897616	29/02/84
		CA-A-	1221914	19/05/87
		CH-A-B-	654999	27/03/86
		FR-A-B-	2532174	02/03/84
		GB-A-B-	2129447	16/05/84
		JP-A-	59089612	23/05/84
		NL-A-	8302977	16/03/84
		SE-B-C-	461830	02/04/90
		SE-A-	8304673	01/03/84

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/00204

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)[5]

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Cl.5 A 61 K 7/13

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff[7]

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Cl.5	A 61 K

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen[8]

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN[9]

Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung[11], soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile[12]	Betr. Anspruch Nr.[13]
X	US, A, 4776855 (STANLEY POHL ET AL.) 11 Oktober 1988, Siehe die Zusammenfassung	1,13
	--	
Y	EP, A1, 0308825 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 29 März 1989, Siehe Seite 4, die Ansprüche	1-13
	--	
Y	EP, A1, 0258586 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 9 März 1988, Siehe Seite 5	1-13
	--	

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen[10]:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30. April 1991	23 MAY 1991
Internationale Recherchenbehörde	**Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten**
Europäisches Patentamt	MISS T. TAZELAAR

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP, A1, 0166100 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 2 Januar 1986, Siehe die Zusammanfassung --	1-13
Y	DE, A1, 3329916 (BRISTOL-MYERS CO) 19 April 1984, Siehe die Zusammenfassung --	1-13

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 91/00204

SA 44201

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 23/03/91
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US-A- 4776855	11/10/88	AU-B-	593621	15/02/90
		AU-D-	7005187	24/09/87
		EP-A-	0241707	21/10/87
		JP-A-	62281811	07/12/87
EP-A1- 0308825	29/03/89	DE-A-	3732147	06/04/89
		JP-A-	1106813	24/04/89
		US-A-	4927627	22/05/90
EP-A1- 0258586	09/03/88	DE-A-	3625916	04/02/88
		JP-T-	1500523	23/02/89
		WO-A-	88/00823	11/02/88
EP-A1- 0166100	02/01/86	AU-B-	579633	01/12/88
		AU-D-	4239485	24/01/86
		CA-A-	1254833	30/05/89
		DE-A-	3423589	09/01/86
		JP-T-	61502531	06/11/86
		US-A-	4725282	16/02/88
		WO-A-	86/00223	16/01/86
DE-A1- 3329916	19/04/84	AU-B-	562790	18/06/87
		AU-D-	1847383	08/03/84
		BE-A-	897616	29/02/84
		CA-A-	1221914	19/05/87
		CH-A-B-	654999	27/03/86
		FR-A-B-	2532174	02/03/84
		GB-A-B-	2129447	16/05/84
		JP-A-	59089612	23/05/84
		NL-A-	8302977	16/03/84
		SE-B-C-	461830	02/04/90
		SE-A-	8304673	01/03/84